

M. H.! Wenn wir sehen, in welchem verschmutzten Zustande unsere Flüsse sind, wenn der Reichsgesundheitsrat die Unstrut als einen der schmutzigsten Flüsse Deutschlands bezeichnet, dann müssen wir eigentlich sagen, daß dieses Wasser zur Herstellung menschlicher Genußmittel ungeeignet sei. Wenn behördlicherseits vor dem Genuß dieses Wassers gewarnt wird, dann müßte auch behördlicherseits die Benutzung dieses Wassers in Brauereien, Mälzereien und Zuckerfabriken verboten werden. Damit fällt die innere Berechtigung der Klagen dieser Industriezweige.

Nun, m. H., am meisten fühlen sich die Papierfabriken betroffen. Wir leugnen garnicht, daß für deren Betrieb reines Wasser besser ist als salzhaltiges, aber den Fabriken im Saalegebiet hat niemals salzfreies Wasser zur Verfügung gestanden, und doch haben sie sich zu solcher Blüte entwickelt. Von einer Notlage der Fabriken im Saalegebiet oder gar von einer Bedrohung der deutschen Papierindustrie, wie es der Verein der deutschen Papierfabrikanten in einer Eingabe an den Reichskanzler hingestellt hat, kann doch wohl nicht die Rede sein.

M. H.! Näher will ich auf die einzelnen Klagen nicht eingehen, weil ich sonst zu sehr mich in Einzelheiten verlieren würde. Aber ich hoffe, Ihnen gezeigt zu haben, daß die Klagen gegen die Endlaugen der Chlorkaliumfabriken ihrer inneren Berechtigung entbehren, und hier in maßloser Übertreibung Behauptungen aufgestellt worden sind, die einer sachlichen Kritik nicht standhalten. M. H.! Die Kaliindustrie bedauert außerordentlich die Einseitigkeit der Agitation gegen sie, denn sie steht auf dem Standpunkte, daß durch gemeinsame Aussprache der Sache mehr gedient gewesen wäre. Jetzt sind unüberbrückbare Gegensätze geschaffen, die vielleicht schwere Schädigungen unseres wirtschaftlichen Lebens zur Folge haben werden.

M. H.! Ganz wenige Worte möchte ich noch den Verfahren widmen, die zur Beseitigung der Endlaugen vorgeschlagen sind. Es gibt eine ganze Reihe solcher Verfahren, viele sind sogar Reichspatente. Unsere Gegner machen es sich nun sehr leicht, sie sagen einfach, wir wollen uns dieser nicht bedienen. Aber, m. H., so widerspenstig sind wir garnicht, aber es kann uns doch nicht zugemutet werden, daß wir uns solcher Verfahren bedienen, die das erstrebte Ziel nicht erreichen, oder die so kostspielig sind, daß wir dabei zugrunde gehen. Es wird so leicht ausgesprochen: Baut einen Kanal, aber was ein solcher Kanal, der alle Endlaugen aufnehmen muß und aus dem Herzen Deutschlands bis ans Meer führt, kostet, das haben diejenigen, die darauf drängen, sicherlich noch nicht ausgerechnet. Oder es wird gesagt: Ihr könnt die Laugen eindampfen, nach M e h n e r oder K a y s e r. Allen diesen Eindampfverfahren haften recht erhebliche technische Mängel an, sie sind auch so kostspielig, daß die Rentabilität des Werkes ernstlich in Frage gestellt werden würde. Und endlich würden wir die Endlaugenmenge — sagen wir 250 cbm pro Tag — eindampfen, wo sollen wir damit hin? Unsere Gegner sagen, natürlich in die Grubenbaue. Ja, m. H., vielleicht haben Sie es heute bei Ihrem Besuch in Krügershall gesehen oder gehört, daß die Grubenräume schon voll ausgefüllt werden mit

Fabrikationsrückständen aller Art. Sie sehen, das Problem der Endlaugenbeseitigung ist doch nicht so einfach zu lösen, wie unsere Gegner glauben. Es gibt übrigens noch mehrere andere Verwendungsmöglichkeiten, auf die ich hier nicht näher eingehen möchte, über die ich aber Auskunft zu geben privatim oder in der Diskussion gern bereit sein werde.

M. H.! Ich hoffe, Sie davon überzeugt zu haben, daß die Kaliindustrie bis jetzt noch keine riesenhaften Schädigungen hervorgerufen hat, wie es unsere Gegner hinzustellen belieben. Die Forderung unserer Gegner, daß der alte Zustand vor dem Bestehen der Kaliindustrie wieder hergestellt werde, ist ein wirtschaftliches Unding.

Würde man nun auf Grund vorgefaßter Meinungen und im vermeintlichen Interesse der Anlieger die Ableitung unserer Kaliabwässer verbieten, so wäre es ein Verstoß gegen den wirtschaftlichen Grundsatz der Gleichbehandlung und gegen das Recht des Gemeingebrauches am Wasser.

Es liegt im Charakter der Flußläufe, daß alle Anwohner, nicht nur einzelne Interessentengruppen, ein Recht auf die ihren Zwecken dienende Nutzung des Wassers haben. Aus diesem Gemeingebrauche am Wasser aber fließt auch die wirtschaftliche Notwendigkeit, daß jeder einzelne eine gewisse Schmälerung seiner Interessen sich gefallen lassen muß. Hier muß, wie es im allgemeinen ja auch bisher geschehen ist, nur jetzt nicht in Anwendung auf die Kaliindustrie geschieht, in gerechter Weise geprüft werden, welche neuen wirtschaftlichen Werte geschaffen, und welche vernichtet werden. Wir glauben, daß die Kaliindustrie mit ruhigem Gewissen der sachlichen Aufstellung einer solchen wirtschaftlichen Bilanz entgegensehen darf. Denn in der Kaliindustrie ist nahezu eine Milliarde deutschen Kapitals angelegt, sie schafft Erzeugnisse in jährlich steigender Höhe, die in diesem Jahre auf annähernd 200 Mill. Mark sich belaufen werden. Eine solche Industrie hat wohl ein Recht darauf, daß sie nicht anders behandelt wird, wie die anderen Industriezweige. „Gleiches Recht für alle“ — nur wenn dieser Grundsatz befolgt wird, ist eine Lösung der Kaliabwasserfrage möglich, zum Vorteile und zum Segen der Allgemeinheit und der deutschen Volkswirtschaft. [A. 79.]

Bericht über die Fortschritte der Photochemie im Jahre 1911.

Von Dr. CHRISTIAN J. HANSEN.

(Eingeg. 27./4. 1912.)

Allgemeines über photochemische Prozesse.

Vorschläge zur Einteilung photochemischer Reaktionen macht zunächst J. Plotnikow¹⁾ nach folgenden Grundsätzen: 1. Die Lichtreaktionen sind stationäre Vorgänge, die nur während der Dauer der Einwirkung der strahlenden Energie stattfinden. 2. Ihr Mechanismus unterscheidet sich von dem der Dunkelreaktionen. Da sich eine im Lichte stattfindende Reaktion

¹⁾ Z. physikal. Chem. 77, 472.

also als die Summe von reiner Licht- und reiner Dunkelreaktion ergibt, so erfolgt daraus mit Rücksicht auf Reversibilität und Nichtreversibilität des Vorganges als Klassifikationsprinzip folgende Einteilung:

A. Irreversible Vorgänge:

1. Reine „photokatalytische“ Reaktionen, die nur im Lichte ohne Dunkelreaktion und ohne Nachwirkung verlaufen.

2. Reine „photochemische Katalyse“, Reaktionen, die ohne Katalysator weder im Lichte noch im Dunkeln verlaufen, mit Katalysator aber nur im Lichte und ohne Nachwirkung.

3. „Photochemische Nachwirkung“: Nach dem Zusatz minimaler Mengen bestimmter Stoffe im Lichte tritt eine Reaktion ein, die auch im Dunkeln mit derselben Geschwindigkeit fortschreitet, die aber ohne Zusatz in keinem Falle vor sich geht.

4. Kombination von 1—3 ergibt den Typus des „scheinbaren photochemischen Gleichgewichts“ durch bestimmte Kombination photokatalytischer mit Dunkel- oder Lichtreaktionen, die aber gegen anderes Licht empfindlich ist. Beim Belichten und nachherigen Abblenden ergeben sich Erscheinungen, die den wahren Gleichgewichten gegenüber irgendeiner Reaktionskomponente sehr ähnlich sind. — „Photochemische Überträgerkatalysen.“ —

B. Reversible Vorgänge:

1. Einstellung eines neuen Gleichgewichts im Lichte.

2. Verschiebung eines Dunkelgleichgewichtes durch Licht.

Eine Einteilung nach anderen Grundsätzen, und zwar vom energetischen Standpunkte aus, gibt F. Weigert²⁾. Es sind danach zu unterscheiden arbeitsspeichernde Reaktionen, die ihrem Mechanismus nach in einfache und komplexe zerfallen, sodann arbeitsleistende, die sich wieder in chemisch gekoppelte und in katalytische teilen lassen; letztere lassen sich noch weiter einteilen, je nachdem der Katalysator verbraucht wird oder nicht. Der Unterschied zwischen arbeitsspeichernden und arbeitsleistenden Lichtreaktionen besteht prinzipiell darin, daß die letzteren im Sinne der chemischen Kräfte, die ersteren entgegengesetzt verlaufen, wobei es aber, wie sich immer mehr herausstellt, bei der großen Kompliziertheit jedes einzelnen Reaktionsverlaufes meist außerordentlich schwierig ist, den eigentlichen durch das Licht hervorgerufenen Teilprozeß genau zu definieren oder praktisch zu isolieren. Dadurch werden einer rein chemischen Systematik bedeutendere Schwierigkeiten in den Weg gestellt als einer energetischen Einteilung, wozu bei der ersteren noch Komplizierungen durch katalytische und Temperaturwirkungen kommen. In der Weigertschen Arbeit finden sich entsprechend eine Reihe von Beispielen und ebenso die Kriterien angegeben, nach denen eine genauere Kennzeichnung der Lichtreaktionen erfolgen kann.

Die für präparative Arbeiten auf photochemischem Gebiete wichtigsten Gesichtspunkte hebt K. Gebhardt³⁾ hervor. Solche Gesichtspunkte, wie man sie auch aus den obigen Einteilungen der Lichtreaktionen ent-

nehmen kann, sind: Wahl der geeigneten Lichtquelle, Berücksichtigung der primären Veränderungen der Körper unter dem Einfluß des Lichtes, Ausnutzung der photochemischen Nachwirkung, Verwertung von Farbensensibilisatoren und Katalysatoren. Zu beachten ist, daß nur diejenigen Strahlen photochemisch wirksam sein können, die absorbiert werden, umgekehrt das Ausgangsmaterial zerstörende Strahlen fernzuhalten sind. Die langwelligeren Strahlen kommen meist mehr für die organische Photosynthese in Betracht, die kurzwelligen wirken vielfach nur zerstörend, worüber man übrigens im folgenden Abschnitt zahlreiche Beispiele finden wird. — Dabei ist indes zu bemerken, daß die obigen Gesichtspunkte bei manchen Forschern wenig beachtet werden, obwohl sie eigentlich selbstverständlich sind.

Den Mechanismus der photosynthetischen Energieübertragung in der Pflanze diskutiert M. Tswett⁴⁾ mit Benutzung älterer Anschauungen unter dem Gesichtspunkte, daß die Lichtarbeit im lebenden Blatt proportional dem Energieinhalt des einwirkenden Lichtes und der Absorption desselben durch die Chlorophyllkörper, also proportional der vom Blatt durch Absorption zurückgehaltenen Energiemenge ist. Jedoch sind bei der photosynthetischen Verwertung dieser Energie nur die fluoreszenzfähigen Farbstoffe aktiv beteiligt, und zwar stellen die sekundären Lumineszenzstrahlen sich durch ihre Einwirkung auf die vom Blatt absorbierte Kohlensäure als allein wirksam dar. Die Funktion der Chlorophylline besteht danach also in einer Umwandlung der polychromatischen Lichtenergie in monochromatische rote von für diesen speziellen Fall hoher photochemischer Wirksamkeit. Durch weitere Annahme einer Phosphoreszenz läßt sich sodann die photochemische Nachwirkung bei Dunkelheit durch Aufspeicherung von Lichtenergie erklären (Siehe die bekannten Versuche von Brown und Escombe⁵⁾).

Qualitativer und quantitativer Ablauf photochemischer Prozesse.

A. Benrath⁶⁾ gibt einige Beispiele von photochemischen Reaktionen, vor allem von Photolyse in wässrigen Lösungen im Sonnenlichte. Wasserhaltiger Äther erleidet keine Veränderung. Ester werden verseift, Sulfosäuren spalten Schwefelsäure ab, in Halogenverbindungen wird Halogen durch Hydroxyl ersetzt. Aus Brombenzol und Wasser entsteht so z. B. Phenol, aus Benzylchlorid Benzylalkohol, aus Äthylbromid Alkohol. Ebenso wird Halogen, ev. unter weiterem Zerfall der Substanzen, durch Hydroxyl ersetzt z. B. bei Mono- und Dichloressigsäure unter Bildung von Glykol und Glyoxylsäure. Oxydation erleidet Methylalkohol bei Gegenwart von FeCl_3 zu Formaldehyd, von Ferrinitrat zu CO_2 und Wasser. Unter denselben Umständen ergaben Milchsäure und Äpfelsäure Acetaldehyd und CO_2 , Phenylmilchsäure Acetophenon und CO_2 , Mandelsäure Benzaldehyd und CO_2 , Citronensäure Aceton und CO_2 , während sich beim Zerfall von Weinsäure CO_2 ,

²⁾ Z. wiss. Photogr. 10, 1.

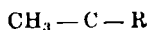
³⁾ Chem.-Ztg. 35, 273, 290. Diese Z. 24, 474.

⁴⁾ Z. physikal. Chem. 76, 413.

⁵⁾ Liebigs Ann. 382, 222. Diese Z. 24, 2278.

Formaldehyd, Glyoxal und Glyoxylsäure nachweisen ließen. Durch Geschwindigkeitsmessungen mit Hilfe der Leitfähigkeitsmethode wurde eine Reihe dieser Reaktionen als reine Lichtreaktionen charakterisiert. Diese Beobachtungen stehen übrigens zum Teil in gewissem Zusammenhange mit den weiter unten angeführten Ergebnissen der Arbeiten von Berthelot und Gauderon in ultraviolettem Lichte.

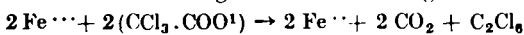
Weiter studierte Benrath⁶⁾ mit Rücksicht auf das Problem der Nitrataassimilation die Wirkung des Eisennitrates in salpetersaurer Lösung im Lichte auf eine Reihe aliphatischer Säuren, Essigsäure, Aminocessigsäure, Propion-, Butter-, Isobuttersäure, Malon- und Bernsteinsäure, sowie Brenzweinsäure. Alle diese Säuren ergeben bei derartiger Oxydation Aldehyde und Ketone, zuletzt Formaldehyd. Salpetrige Säure wirkt auf Ketone



()

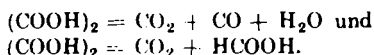
unter Bildung von Blausäure und Formaldehyd ein; auch Bildung von Hydroxamsäuren läßt sich nachweisen. Da salpetrige Säure, Aldehyde und Ketone unter den in den Pflanzen gegebenen Bedingungen nur im Lichte entstehen, so ist die Nitrataassimilation als Lichtreaktion erwiesen.

Nach F. M. Jaeger⁷⁾ zersetzen sich Ferritrichloracetatlösungen im Lichte unter Bildung von CO₂ und Hexachloräthan C₂Cl₆. Bei Gegenwart von Luft entstand Chlor und spurenweise Chloroform. Rotes und gelbes Licht erwiesen sich als unwirksam, grün, blau und ultraviolettes Licht zunehmend wirksamer. Diese photochemischen Zersetzungen verlaufen ganz anders als Zersetzungen der Lösung durch Erwärmen (Bildung von CO₂, Braunfärbung und Entweichen von Chloroform) und durch Elektrolyse. Für die photochemische Zersetzung wird die Gleichung:



angenommen. Die Spaltung von Ferripentachlorpropionat ergibt in ähnlicher Weise CO₂ und C₂Cl₄.

Die starken photokatalytischen Wirkungen der Uranylsalze sind nach Bruner und Kozak⁸⁾ teilweise als Übertragungs-, teilweise auch als reine Photokatalyse aufzufassen; unter letztere Rubrik fällt auch die Abspaltung von CO₂ aus organischen Säuren ohne eine gleichzeitige Reduktion der Uranylsalze. So zerfällt die Oxalsäure nach

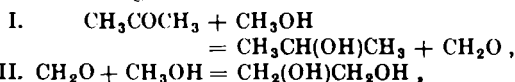


Die Geschwindigkeit der Zersetzung ist in weiten Grenzen von der Konzentration der Oxalsäure unabhängig, was mit dem früheren Befund von Weigert⁹⁾ an sensibilisiertem Ozon übereinstimmt, mit dem Massenwirkungsgesetz aber nicht vereinbar sein soll — was indes auch an einer schiefen

Problemstellung liegen könnte. (Vgl. die Ergebnisse von Winther, S. 1677). Sodann strebt 2. die Reaktionsgeschwindigkeit mit wachsender Konzentration des zugesetzten Photokatalysators asymptotisch einem Maximalwerte zu, während 3. die Uranphotokatalyse zwischen 18 und 80° keinen Temperaturkoeffizienten besitzt. Die blauen violetten Strahlen sind am wirksamsten, und es läßt sich für Beziehung zwischen Lichtintensität und Reaktionsgeschwindigkeit ein mathematischer Ausdruck in Form der Gleichung $v = k(I - i)$ darstellen, analog dem Ohm'schen Gesetze für Elektrolyse mit Polarisation, wobei i die Polarisationsintensität darstellt.

G. Inghilleri¹⁰⁾ konstatiert analog der wahrscheinlich zur Bildung von Kohlenhydraten in Pflanzen erforderlichen Gegenwart von Alkali- oder Erdalkalisalzen bei Belichtung eines Gemisches von Formaldehydlösung und Oxalsäure in Gegenwart solcher Verbindungen Bildung von Sorbose neben CO₂ und wahrscheinlich Ameisensäure. Aus wässrigem Formaldehyd soll in Glasgefäßen Methylalkohol, aus Formaldehyd + Methylalkohol Ameisensäuremethylester, aus Oxalsäure und Glycerin Buttersäure entstehen.

Eine Reihe von neuen Beobachtungen teilen wieder Ciamician und Silber¹¹⁾ mit, meist über Kondensationen zwischen Aldehyden, Ketonen, Alkoholen und Äthern. Es ist interessant, zu sehen, daß auf diesem Wege der Energiezufuhr sich chemische Reaktionen von außerordentlicher Einfachheit, deren Eintrittsbedingungen sonst nicht zu erreichen sind, erzwingen lassen. Aceton und Methylalkohol reagieren nach den Gleichungen:



liefern also neben dem als Hauptprodukt entstehenden, früher beschriebenen Isobutylenglykol nach I Isopropylalkohol, nach II weiter Äthylenglykol. Analog reagiert Äthylalkohol mit Aceton; wie bereits früher angegeben, ergibt sich hier durch Addition Trimethyläthylenglykol, während das Aceton zu Isopropylalkohol reduziert wird. Gleichzeitig entstandener Acetaldehyd wird zu Diacetyl infolge Oxydation durch das Aceton; zum Teil entsteht noch durch Kondensation mit Alkohol Dimethyläthylenglykol: CH₃.CH(OH).CH(OH).CH₃. Ferner entstand aus Aceton und Alkohol noch ein gemischtes Anhydrid: C₆H₁₈O₂.

Aceton und Isopropylalkohol ergeben glatt Pinakonhydrat, Benzophenon und Alkohol Benzopinakon. Aceton und Äther ergeben Isopropylalkohol, ferner ein Additionsprodukt C₃H₈O + (C₂H₅)₂O, möglicherweise der Konstitution: (CH₃)₂C(OH)CH.(CH₃)OC₂H₅. Ebenso ergibt Acetophenon und Äther ein Additionsprodukt C₁₂H₁₆O₂ sowie Benzophenon ein solches C₁₇H₂₀O₂ usw. Sodann folgen noch Kondensationen mit Benzaldehyd, Zimtaldehyd, Dihydrocollindicarbonsäureester.

H. Klinger¹²⁾ beschreibt einige neue Synthesen mittels des Sonnenlichtes.

⁶⁾ J. prakt. Chem. **84**, 324.

⁷⁾ Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam Wisk. en Natk. Afd. **20**, 295. Chem. Zentrabl. 1911, II, 1851.

⁸⁾ Z. f. Elektrochem. **17**, 354.

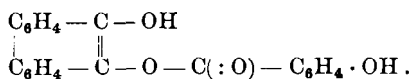
⁹⁾ Z. wiss. Photogr. **7**, 278.

¹⁰⁾ Z. physiol. Chem. **71**, 105; **73**, 144.

¹¹⁾ Ber. **44**, 1280; 1554; 1558.

¹²⁾ Liebigs Ann. **382**, 211.

Aus Phenanthrenchinon und Salicylaldehyd in Benzol entsteht in quantitativer Ausbeute Mono-salicylphenanthrenhydrochinon



Ebenso reagiert Zimtaldehyd. Sehr kräftig wirkt ferner im Lichte Anisaldehyd auf Phenanthrenchinon ein, so daß die Benzollösung der Komponenten in 10 Minuten zu einem Krystallbrei erstarrt.

Originell ist eine Beobachtung von Baudisch¹³⁾ über Entwicklung von Färbungen auf der Faser durch Lichtenergie, die bei gewissen Farbstoffen auf keine andere Weise als nur durch Licht zu erreichen ist. Auf z. B. mit einer Lösung des Ammoniumsalzes von α -Nitrosonaphthylhydroxylamin in verd. Ammoniak angefärbter Seide oder Wolle werden beim Belichten nach vorherigem Dämpfen kirsch- bis dunkelrote Färbungen von außerordentlicher Echtheit erhalten. Vermutlich entstehen durch Abspaltungen, Reduktionen und Umlagerung Azofarbstoffe.

Seine Untersuchungen über die Oxydation des Jodoforms im Lichte setzt Plotnikow¹⁴⁾ fort, und zwar untersucht er den Einfluß einer ganzen Reihe von Katalysatoren. Die Zersetzung verläuft im allgemeinen in sehr komplizierter Weise. Verschiedene Lösungsmittel beeinflussen die Geschwindigkeit und den Charakter der Reaktion sehr stark. In manchen Medien findet sich Nachwirkung; in anderen nicht.

Stobbe¹⁵⁾ zeigt an einigen genauer untersuchten Substanzen, daß oft eine Bleichung gefärbter Substanzen mit Polymerisation zusammenhängt derart, daß durch Zusammenlagerung stärker gefärbter ungesättigter Verbindungen unter Aufhebung doppelter Bindungen neue einfachere Bindungen und weniger gefärbte Körper entstehen. Es findet also eine Verschiebung der Absorption nach der ultravioletten Seite und damit eine Bleichung statt. Beispiele dafür sind Umwandlung der Zimtsäure in α -Truxillsäure; aus der gelben Cinnamalmalonsäure entsteht farblose Diphenylcyclobutanbismethylenmalonsäure, aus dem gelben Cinnamalacetophenon ein farbloses dimeres Keton ($\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_2$). Derartige Reaktionen werden oft nur durch Lichtwirkung ermöglicht, lassen sich aber sonst auf keine Weise realisieren.

Spezifische Wirkungen abgegrenzter Spektralbezirke und anderer Strahlungen.

Chemische Wirkungen von Kanalstrahlen behandelt außer v. Dechend und Hammer¹⁶⁾ vor allem V. Kohlschütter¹⁷⁾. Der Effekt ist qualitativ derselbe, wenn der betreffende Stoff als Kathode oder als Ziel für die Kanalstrahlen benutzt wird, doch tritt er im ersteren Falle be-

deutend schneller auf. Die Reaktionen unterscheiden sich in keinem Falle von auf andere Weise erzeugten Umsetzungen. Teils findet Zerstäubung, teils Zerlegung, oft auch Reaktion mit dem Gas statt. So wird z. B. aus Alkalichlorid Metall frei, aus Glas wird Silicium abgeschieden, Silbersulfid und Kupferoxyd werden auch bei Abwesenheit von Wasserstoff zu Metall reduziert. Ähnliche Resultate erzielt E. P. Perman¹⁸⁾. Kathoden- und Kanalstrahlen in Luft oder Sauerstoff haben stets starke oxydierende Wirkungen, die direkt ohne intermediäre Bildung von Ozon erfolgen soll. Die Zersetzungen verschiedenster Substanzen sind dagegen unabhängig von der Natur des Gases.

Die Zersetzung des Wassers im ultravioletten Lichte ergibt nach A. Tian¹⁹⁾ primär H_2 und H_2O_2 , welches letzteres wieder in H_2O und O_2 zerfällt, so daß nach einiger Zeit das entwickelte Gas praktisch die Zusammensetzung des Knallgases zeigt. Nur die im äußersten Ultraviolett unterhalb 1900 Å.-E. lokalisierten Strahlungen bilden H_2O_2 .

Dasselbe Problem bearbeitet J. Andrejew²⁰⁾. Die Reaktion zwischen H_2 und O_2 verläuft relativ schnell und ist durch die Gleichung O.-Ordnung: $\frac{dx}{dt} = c$ wiederzugeben. Der Temperaturkoeffizient ist 1,1, die Geschwindigkeit wächst proportional der Intensität des Lichtes. Das Gleichgewicht $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$ gibt ein vom Dunkelgleichgewicht verschiedenes Lichtgleichgewicht. Steigerung der Lichtintensität verschiebt das Gleichgewicht nach rechts.

Durch die Einwirkung von ultraviolettem Licht auf $\text{N} + \text{O}$ findet nach Berthelot und Gaudechon²¹⁾ keine Vereinigung statt. Wässriges Ammoniak liefert in Gegenwart von Luft oder Sauerstoff Nitrit, kein Nitrat, ebenso Harnstoff, der durch ultraviolettes Licht unter Bildung von NH_3 zersetzt wird. Nitrat wird ebenfalls in Nitrit verwandelt. Auch Amine liefern Nitrit. Unter Umständen entwickelt Ammoniumnitrit indes reinen Stickstoff. Die Vff. erwarten von dieser Methode der Nitritherstellung eine Konkurrenz der Verfahren zur Stickstoffoxydation im Flammenbogen.

Nach Chlopin²²⁾ soll in gewöhnlicher feuchter Luft dagegen schon nach kurzer Einwirkung ultravioletter Strahlen außer Ozon und Wasserstoffsuperoxyd auch Salpetrigsäureanhydrid nachweisbar sein.

C. Ramsauer²³⁾ stellt neuerdings in einem Vortrag das Wesentliche über die Wirkung sehr kurzwelligen ultravioletten Lichtes auf Gase zusammen. Man hat drei Wirkungen zu unterscheiden: 1. rein chemische Wirkungen, 2. Bildung von Nebelkernen, 3. Bildung von Elektrizitätsträgern.

¹⁸⁾ J. Chem. Soc. **99**, 833; Chem. Zentralbl. 1911, II, 341.

¹⁹⁾ Compt. rend. **152**, 1709. Chem. Zentralbl. 1911, II, 341.

²⁰⁾ J. Russ. Phys. Chem. **43**, 1342. Chem. Zentralbl. 1912, I, 397.

²¹⁾ Compt. rend. **152**, 522. Chem. Zentralbl. 1911, I, 1186.

²²⁾ Z. anorg. Chem. **71**, 198.

²³⁾ Physikal. Z. **12**, 997.

¹³⁾ Chem.-Ztg. **35**, 1141.

¹⁴⁾ Z. physikal. Chem. **76**, 743; früher Arb. **75**, 337, 385.

¹⁵⁾ Ber. **44**, 960, 869.

¹⁶⁾ Z. f. Elektrochem. **17**, 235.

¹⁷⁾ Z. f. Elektrochem. **17**, 393.

Beispiel für 1. ist die Ozonbildung, die bereits durch schwach absorbiertes Licht hervorgerufen wird; für 2. z. B. Bildung von H_2O_2 aus wasserhaltiger Luft, für 3. die bekannte Ionisation. Nur 3. ist vom Freiwerden von Elektronen begleitet. Auch dieser Effekt tritt nur bei gleichzeitiger Absorption des Lichtes ein. Die Energie der abgegebenen Elektronen entstammt also dem absorbierten Lichte.

Nach L. Marmier²⁴⁾ soll durch die Einwirkung der ultravioletten Strahlen auf Lösungen von Natriumthiosulfat, die weniger als 6 g $Na_2S_2O_3$ in 1 l enthalten, Natriumhydrosulfid und Schwefel, schließlich Natriumsulfid gebildet werden.

A. Wigand²⁵⁾ untersucht erneut die umkehrbare Lichtreaktion des Schwefels, wonach die Umwandlung des löslichen Schwefels in den unlöslichen eine umkehrbare Lichtreaktion ist. Das gilt sowohl für Lösungen als auch für geschmolzenen Schwefel. Der unter der Wirkung des Lichtes gebildete unlösliche Schwefel, dessen Konzentration bis zum Schmelzpunkt bei der Dunkelreaktion sehr gering ist, ist ein Kolloid, das bei höherer Konzentration ausflockt wird. Seine Menge nimmt mit steigender Temperatur ab.

C. Schall²⁶⁾ demonstriert photochemische Wirkungen im ultravioletten Licht mittels sensibler Schichten, insbesondere Oxydationsreaktionen. Paraphenyldiamminnitrat in Gegenwart von Oxydationsmitteln ergibt z. B. starke Blaufärbungen und kann infolgedessen als Reagens auf durch photochemische Wirkungen ausgelöste Oxydationsvorgänge dienen; ebenso verhält sich Benzidin. Diese Färbungen können sowohl in auffallendem Lichte auf Papier wie in durchsichtigen Acetylcelluloseschichten photometriert werden. Danach entspricht die Lichtwirkung dem Produkt aus Intensität und Belichtungsdauer. Die Empfindlichkeit dieser Substanzen liegt bei kürzeren Wellen als die verschiedener photographischer Papiere.

Von erheblicher Bedeutung sind die zahlreichen Beobachtungen von R. Stoermer²⁷⁾ über die Umlagerungen stabiler Stereoisomeren in labile durch ultraviolettes Licht. Nahezu in allen Fällen hat sich eine Umlagerung der höher schmelzenden Formen von ungesättigten Säuren in oft bisher noch nicht bekannte niedriger schmelzenden Alloformen beobachten lassen mit alleiniger Ausnahme der Crotonsäure. Die labilen Formen sind die energiereicheren, und ihre Entstehung ist daher auf Energieaufnahme aus der zugeführten Strahlung, die nur so zu erreichen ist, zurückzuführen. Untersucht wurde eine große Zahl von Cumar- und Cumarinsäurederivaten, Methoxyzimtsäure; u. a. gibt Fumarsäure Maleinsäure; dagegen ist das Dinatriumsalz der Fumarsäure nicht umlagerungsfähig. Aus gewöhnlicher Zimtsäure entstand die Isozimtsäure vom F. 42°. Auch Ketoxime ließen sich so umlagern. Manche der neuen Allokörper sind im Dunkeln sehr stabil.

Nach H. Euler und H. Ohlson²⁸⁾ wird die

Inversion des Rohrzuckers durch ultraviolettes Licht beschleunigt. Die in einer bestimmten Zeit invertierte Menge ist von der derzeitigen Konzentration des Zuckers unabhängig.

Nach Henri Bierry, Viktor Henri und Albert Ranc²⁹⁾ bewirken ultraviolette Strahlen in wässrigen Saccharoselösungen Inversion, weiterhin bildet sich Formaldehyd, schließlich findet Entwicklung von brennbaren zu 50% aus CO bestehenden Gasen statt.

Kohlenhydrate entstehen nach J. Stoklasa und W. Zdobnický³⁰⁾ aus Kohlensäureanhydrid und Wasserstoff bei Anwesenheit von Kaliumhydroxyd und Abwesenheit von Chlorophyll durch Belichtung mit ultraviolettem Licht. Dabei bildet sich primär nach $2CO_2 + 2H_2 = 2HCOH + O_2$ Formaldehyd, der sich dann weiter kondensiert.

J. Plotnikow³¹⁾ behandelt das räumliche Fortschreiten einer Lichtreaktion. Eine Lösung von Zimtsäure und Brom entfärbt sich bei Belichtung unter Bromaddition. Man kann eine ziemlich scharfe regelmäßig fortschreitende Entfärbungsgrenze beobachten.

Durch energische Bestrahlung mit dem Lichte einer Quarzquecksilberlampe fanden A. Guntz und J. Minguin³²⁾, daß d-Benzalcampfer sich chemisch nicht verändert, Kandiszucker in festem Zustande zum geringen Teile in je 1 Mol $C_6H_{12}O_6$ und $C_6H_{10}O_5$ zerfällt. In Lösung entsteht unter Gasentwicklung Glucose und Lävulose. Anthracen in Benzol ergab Paraanthracen, Inden verharzte, und gelber Phosphor verwandelte sich in verschiedenen Medien in roten, Schwefel in andere Modifikationen.

Hydrochinon verändert sich nach Hartley und Little³³⁾ im Dunkeln bis 170° nicht, diffuses Tageslicht gibt bis 165–170° Chinhydrin, ultraviolette Strahlen bilden unter denselben Bedingungen außerdem noch Benzochinon. Unterhalb 160° ist die Einwirkung gering. Auch Umkehrungen dieser Reaktion lassen sich realisieren.

Eine Reihe von weiteren Untersuchungen über die chemischen Wirkungen von ultravioletten Strahlen veröffentlicht D. Berthelot und H. Gauduchon³⁴⁾. Nach einer früheren Untersuchung³⁵⁾ war für die Photolyse von primären Alkoholen das Vorherrschen von H neben CO und die Abwesenheit von CO_2 charakteristisch, außerdem das Entstehen von Kohlenwasserstoffen.

²⁸⁾ J. Chim. phys. **9**, 416; Chem. Zentralbl. 1911, II, 80.

²⁹⁾ Compt. rend. **152**, 1629; Chem. Zentralbl. 1911, II, 197.

³⁰⁾ Wiener Monatshefte **32**, 53; diese Z. **24**, 1286.

³¹⁾ Z. physikal. Chem. **78**, 293.

³²⁾ Compt. rend. **152**, 372; Chem. Zentralbl. 1911, I, 957.

³³⁾ J. Chem. Soc. **99**, 1079; Chem. Zentralbl. 1911, II, 448.

³⁴⁾ Compt. rend. **152**, 262; Chem. Zentralbl. 1911, II, 873. Compt. rend. **153**, 383; Chem. Zentralbl. 1911, II, 1016.

³⁵⁾ Compt. rend. **151**, 1349; Chem. Zentralbl. 1911, I, 636.

²⁴⁾ Compt. rend. **154**, 32. Chem. Zentralbl. 1912, I, 639.

²⁵⁾ Z. physikal. Chem. **77**, 423.

²⁶⁾ Z. wiss. Photogr. **10**, 89.

²⁷⁾ Ber. **44**, 637.

Die Aldehydgruppe



gibt CO neben H und wenig CO₂, Ketone ergeben CO ohne H; Aceton z. B. als typisches Beispiel CO und C₂H₆. Säuren ergeben vorwiegend CO₂ neben H und CO, außerdem Kohlenwasserstoffe. Zweibasische normale Säuren spalten sich in CO₂ und die entsprechenden einbasischen Säuren. — In der Äthylenreihe findet sich ebenfalls vorwiegend CO₂ neben weniger CO. Ähnliche Verhältnisse ergeben Ketonensäuren und Oxysäuren. Interessant ist die Beobachtung, daß Uranylsalze bei manchen Stoffen katalytisch beschleunigend, bei manchen verlangsamend wirken, was die Autoren als ein Resonanzphänomen auffassen. Vergleichende Untersuchungen über die Einwirkung auf Verbindungen mit linearer und zyklischer Struktur³⁶⁾ ergab, daß rein aromatische Kohlenwasserstoffe, Phenole, Alkohole, Aldehyde und Säuren keine Gasentwicklung oder Zerstörung zeigen, nur vereinzelt Polymerisation oder Isomeriebildung. Uransalze waren ohne Wirkung. Ebenso sind Pyrrol, Furfurol, Pyridin beständig, auch kompliziertere Ringverbindungen, wie Nicotin, Cocain, Coffein usw. Solche Ringverbindungen, in denen die benzolartigen Bindungen verschwunden sind, werden dagegen zersetzt, z. B. Piperidin. Ebenso werden die linearen Seitenketten angegriffen. — Von anorganischen Substanzen bildet Wasser etwas H₂O₂, bei saurer Reaktion am meisten. Viele Salze werden nicht beeinflußt, Ferrosulfat aber zersetzt. Eisen und Nickel- und Kobaltsalze können sich gegenseitig beeinflussen. Doch ist hier die Anwesenheit von Spuren organischer Substanzen erforderlich.

J. Stoklasa, E. Senft, F. Straňák und W. Zdobnický³⁷⁾ studieren den Einfluß der ultravioletten Strahlen auf die Vegetation. Junge Blätter der etiolierten Keimlinge von Erbsen, Mais, Hafer nahmen unter dem Einfluß von ultravioletten Strahlen bereits nach 2 Stunden eine starke sattgrüne Färbung an, wogegen Sonnenlicht erst in 6 Stunden dieselbe Wirkung ausübte. Das Chlorophyll bildet sich also auf diese Weise außerordentlich schnell und ist, wie besondere Versuche ergaben, gegen ultraviolettes Licht recht beständig. Andererseits wirkt längere Einwirkung ultravioletten Lichtes auf die Blätter zerstörend. Bei der Chlorophyllsynthese sind die stärker brechbaren Strahlen von 575 bis 300 μ am wirksamsten. — Auf Bakterien wirken vor allem Strahlen mit ganz kurzer Wellenlänge, auch noch solche unter 240 μ , tödend.

Die Wirksamkeit der Enzyme, Amylase und Invertin wird nach A. Chauchard und B. Mazoué³⁸⁾ durch Einwirkung ultravioletter Strahlen anfangs rasch, später langsamer vermindert, wobei die Amylase sich als weit empfindlicher zeigt. Nach Agulhon³⁹⁾ wird eine ganze

Reihe von Enzymen durch ultraviolettes Licht rasch angegriffen. Wirksam sind Strahlen mit weniger als 3022 Å.-E. Sie lassen sich je nach der Empfindlichkeit und der mehr oder weniger raschen Zerstörung bei An- und Abwesenheit von Sauerstoff klassifizieren.

Wissenschaftliche Photographie.
Silberhaloide und Vorgänge in der
photographischen Platte.

Die Diskussionen über Photohaloide sind immer noch zahlreich und interessant. Am bemerkenswertesten sind die experimentellen Forschungen über die Kolloidchemie der Silber- resp. Photohaloide. W. Reinders⁴⁰⁾ verteidigt die Anschauung, nach der die verschiedenen Photohaloide nichts weiter sind als normale Silbersalze, welche durch eine kleine Quantität kolloidalen Silbers gefärbt sind. Er stützt seine Ansichten einmal auf den experimentellen Nachweis, daß metallisches Silber und Chlorsilber bei 20–100° keine stabilen Zwischenverbindungen bilden und unter anderen Umständen erhaltene derartige Verbindungen gegenüber Ag und AgCl instabil sind.

Krystallisierte Photohaloide stellt er dar durch langsames Auskrystallisieren von Silberhaloid im Licht oder in einer Lösung von kolloidalem Silber. Konzentriertes Ammoniak oder Thiosulfat löst aus dem Photohaloid das AgCl, während metallisches Silber bis zu 1,1% zurückbleibt. Auch in gefärbtem Lichte verschiedener Spektralbezirke erhält er solche Krystalle; aus HCl-Lösung dieselben wie aus Ammoniak. Krystalle aus kolloidaler Silberlösung sind genau so beschaffen und enthalten 1–2% Silber im Überschuß. — Das AgCl absorbiert auch kolloidales Gold, ebenso organische Farbstoffe. Umgekehrt färbt kolloidales Silber auch andere Salze. Im übrigen steht die Farbe der verschiedenen Photohaloide mit derjenigen des kolloidalen Silbers in Parallele.

Die enorme Steigerung der Lichtempfindlichkeit des AgCl durch minimale Mengen von Gelatine und anderer Kolloide⁴¹⁾ beruht nicht auf einer Reduktionswirkung dieser Zusätze, sondern darauf, daß die den AgCl-Krystall durchdringende Gelatine das durch die Lichtwirkung abgeschiedene Chlor aufnimmt.

Die Wirkung verschiedener Kolloide schwankt quantitativ innerhalb weiter Grenzen. Ferner kann Gelatine auch die Aufnahme von kolloidalem Ag direkt verhindern. Auch dies spricht für eine Absorptionerscheinung.

Über die Verteilung des Silbers im Haloidkrystall macht Reinders⁴²⁾ sich ähnliche Vorstellungen wie Siedentopf über die Verteilung des metallischen Natriums im gefärbten Steinsalz. Danach sind die verschiedenen Photohaloide und die verschiedenen Eigenschaften des latenten Bildes durch Verschiedenheiten der Zahl, Form und Ver-

³⁶⁾ Compt. rend. **152**, 376; Chem. Zentralbl. 1911, I, 978.

³⁷⁾ Zentralbl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **31**, 477; Chem. Zentralbl. 1912, I, 274.

³⁸⁾ Compt. rend. **152**, 1709; Chem. Zentralbl. 1911, II, 341.

³⁹⁾ Compt. rend. **152**, 398; Chem. Zentralbl.

1911, I, 1070. Compt. rend. **153**, 979; Chem. Zentralbl. 1911, I, 88.

⁴⁰⁾ Chem. Weckblad **7**, 961; Chem. Zentralbl. 1911, I, 454.

⁴¹⁾ Chem. Weckblad **8**, 299, 316; Chem. Zentralbl. 1911, I, 1782, 1783.

⁴²⁾ Z. physikal. Chem. **77**, 213, 356; Z. f. Kolloide **9**, 10.

teilung der kolloiden Teilchen definiert. Weitere Beweise für seine Anschauung sieht Reinders⁴³⁾ in der Absorption von vielen Farbstoffen durch auskrystallisierendes AgCl, die durch die ganze Masse stattfindet. Die meisten Farbstoffe färben AgCl sichtbar an; bei manchen kann lediglich aus erhöhter Lichtempfindlichkeit auf eine Absorption geschlossen werden.

Ähnliche Anschauungen vertritt Lüp-pocramer⁴⁴⁾, der in einigen weiteren Arbeiten Studien über die Rolle des Dispersitätsgrades des Silbers bei einigen Reaktionen, sowie über die Veränderungen in der Quellbarkeit der Gelatine durch photographische Vorgänge mitteilt. Es werden die Einflüsse studiert, die die Korngröße der Silbersole beeinflussen. Eine Studie über die Farbenskala des Silbers in der Bromsilberplatte zeigt ebenfalls Zusammenhänge zwischen Teilchengröße und Belichtungsdauer. Nach Trivelli⁴⁵⁾ spielt übrigens die Feuchtigkeit der Atmosphäre bei der Beeinflussung der Quellung der Gelatine durch photographische Vorgänge eine wesentliche Rolle. Diese Beobachtung erklärt die mehrfach geäußerten Meinungsverschiedenheiten anderer Forscher. Von Interesse für die Photochemie ist auch eine Studie von Liesegang⁴⁶⁾ über die Kolloidchemie der histologischen Silberfärbungen, die manche Analoga mit den Prozessen in der photographischen Platte bietet.

A. Sichling⁴⁷⁾ hält gegenüber Reinders die Auffassung der Photochloride als feste Lösung zurzeit für die wahrscheinlichere, da dieselben auch aus krystallisiertem Silber entstehen können. Er untersucht daher die Lichtpotentiale der Photochloride des Silbers genauer durch Messung solcher Variationen, die der Theorie der binären Mischungen unterliegen. — Photochlorid kann auch aus krystallisiertem Ag und AgCl erhalten werden durch Erhitzen von frischgefälltem AgCl mit molekularem Ag und etwas KCl-Lösung auf 180° und bei Lichtabschluß; es entsteht auch durch starken Druck.

Der erste Anhaltspunkt für das Vorhandensein einer festen Lösung von Ag in AgCl beim Photochlorid wird nun darin gefunden, daß die Löslichkeit des AgCl durch die Bildung einer festen Lösung erniedrigt werden muß, was durch Messung der Ag-Ionenkonzentrationskette nachweisbar wird.

Die Untersuchung der Lichtwirkung auf die Photochloride, und zwar auf die durchscheinenden kolloiden Lösungen, wurde ausgedehnt auf das Anklängen der Photochloridpotentiale in Abhängigkeit von der Zusammensetzung, auf das Abklängen, ferner auf den Einfluß der Lichtstärke, der Farbe und der Temperatur. Stationäre Zustände werden dabei erst nach mehrmaliger Belichtung erreicht, wohl infolge Formierung innerhalb des Kornes. Bei sehr häufiger Belichtung tritt Ermüdung ein, die durch Anpassung des belichteten Photochlorides an

die Farbe des Lichtes erklärt wird⁴⁸⁾, während bei der Abklängen das Potential intermediär unter dasjenige der Bezugselektrode sinkt.

E. Baur⁴⁹⁾ nimmt zur Erklärung der sich aus Sichlings Versuchen ergebenden An- und Abklängenkurven der Photochloride drei verschiedene Prozesse an: 1. Vorgang der „Lichtsaugung“ des AgCl in Photochlorid, wodurch dasselbe instabil wird; seine Löslichkeit und seine Zerfallsanzahl wächst, sein elektrolytisches Potential (Ag⁺ belichtetes AgCl) wird positiver. 2. Annulierender Prozeß, bestehend in der Farbanpassung, nach deren Eintritt das Licht kein Reiz mehr ist, wodurch das Potential und die damit verknüpften Zustandseigenschaften auf den Dunkelwert zurückfallen. 3. Negativprozeß, dadurch bedingt, daß auch der Silbergehalt des Photochlorids lichtempfindlich ist. Nimmt das im Photochlorid gelöste Silber einen Lichtinhalt auf, so muß es unedler werden. — Durch diese drei Vorgänge stellt sich das Lichtgleichgewicht ein, das durch die Reaktionsgeschwindigkeiten der einzelnen Teilprozesse bestimmt wird.

Trivelli⁵⁰⁾ wiederholt seine früheren⁵¹⁾ Betrachtungen, nach denen die Photochloride im Gegensatz vor allem zu den Anschauungen von Reinders (siehe oben) Subhaloide darstellen sollen. Es ist indes schon aus rein chemischen Gründen kaum anzunehmen, daß gerade beim Silber eine derartige Mannigfaltigkeit von Silberhalogeniden existieren könnte, wie sie von Trivelli vorausgesetzt wird, wenn auch wiederum zugegeben ist, daß in manchen Fällen gerade und nur durch photochemische Wirkungen sonst überhaupt nicht darstellbare Substanzen erhalten worden sind.

In einer anderen Arbeit⁵²⁾ leitet Trivelli für die in dem Reaktionsschema von Schaum⁵³⁾ auftretenden Substanzen aus den Differentialgleichungen der chemischen Kinetik die Konzentrationen als Funktionen der Zeit ab, woraus sich Schlüsse auf die Eigentümlichkeiten der Schwärzungskurven photographischer Platten ableiten lassen.

Eine eingehende kritische Studie über die bisherigen Arbeiten über die photochemischen Vorgänge in der Bromsilbergelatineplatte von seinem obigen Standpunkte aus gibt Trivelli⁵⁴⁾ im „Jahrbuch der Radioaktivität und Elektrotechnik.“

Drei einen wesentlichen Fortschritt in unseren Kenntnissen über den Mechanismus photochemischer Reaktionen bedeutende Arbeiten von Chr. Wintner⁵⁵⁾ behandeln die optische Sensibilisierung und die Theorie der Farbenempfindlichkeit. Die Untersuchung der mit verschiedenen gefärbten Körpern oder Farbstoffen sensibilisierten Eder-schen Lösung bei verschiedenen Verhältnissen von Ammoniumoxalat und HgCl₂ ergab, daß die Aus-

⁴⁸⁾ S. a.: Lüp-pocramer, Photogr. Korresp. 1911, 270.

⁴⁹⁾ Z. physikal. Chem. 77, 58.

⁵⁰⁾ Chem. Weekblad 8, 101; Chem. Zentralbl. 1911, 1, 1342.

⁵¹⁾ Z. wiss. Photogr. 8, 113.

⁵²⁾ Z. wiss. Photogr. 9, 187.

⁵³⁾ Z. wiss. Photogr. 7, 41.

⁵⁴⁾ Jahrb. der Radioaktivität usw. 8, 334.

⁵⁵⁾ Z. wiss. Photogr. 9, 205, 229; 10, 209. Diese Z. 24, 948.

⁴³⁾ Z. physikal. Chem. 77, 677.

⁴⁴⁾ Z. f. Kolloide 8, 240; 9, 22. Diese Z. 24, 1190, 1577 1940.

⁴⁵⁾ Phot. Korresp. 1911, 33, 182.

⁴⁶⁾ Kolloidchem. Beiheft 3, 1. Phot. Korrespond. 1911, 403.

⁴⁷⁾ Z. physikal. Chem. 77, 1.

beutekurven (die ausgeschiedene Kalomelmenge aufgetragen als Funktion der HgCl_2 -Konzentration) sämtlich ein Minimum an derselben Stelle besitzen. Um die Frage nach dem lichtempfindlichen Bestandteile der Lösungen zu ermitteln, wurden nun nach der Methode der „Primärbelichtung“ einer oder mehrere Bestandteile der Lösungen vor ihrer Mischung getrennt belichtet. Es ergab sich so, daß in einigen Fällen (Eosin, Erythrosin) der lichtempfindliche oder durch Lichtwirkung erzeugte Komplex in dem Gemisch von HgCl_2 + Farbstoff anzunehmen ist, während z. B. beim Cyanin und Acridin die Mischung von Farbstoff und Ammoniumoxalat den lichtempfindlichen Bestandteil enthält. In anderen Fällen ist eine Lichtempfindlichkeit nur in der fertigen Mischung aller drei Bestandteile zu ermitteln. Auf ähnliche Weise ließ sich der Nachweis führen, daß in mit Eosin sensibilisierten photographischen Platten das bei der Exposition entstehende latente Bild ein Eosinsilberkomplex ist.

Speziell wird aus allen diesen Beobachtungen geschlossen, daß der eigentlich lichtempfindliche Bestandteil bei Oxydations- und Reduktionsprozessen der oxydable Stoff ist, und daß dementsprechend die Farbenempfindlichkeit des Gemisches oder des Komplexes durch die Absorption des oxydablen Stoffes bestimmt ist. In diesem speziellen Falle läßt sich also der bekannte Satz von Grothus, nach dem eine Lichtempfindlichkeit nur bei gleichzeitiger Absorption vorhanden ist, bei selektiv absorbierenden und gleichzeitig oxydablen Stoffen umkehren.

Für die einzelnen Vorgänge stellt Winter eine auf elektronentheoretischer Grundlage beruhende Theorie auf.

Die photochemischen Katalysatoren unterscheidet er als: 1. physikalische, 2. Massenwirkungs-, 3. Oxydations- und 4. Reduktionssensibilisatoren.

Geschichtliches über die farbenempfindliche Platte findet sich bei v. Hübner⁵⁶).

(Schluß folgt.)

Die Reindarstellung der Thorerde aus dem Monazitsand mit Hilfe der Unterphosphorsäure.

Von FRITZ WIRTH.

Mitteilung aus dem anorg. chem. Institut der Kgl. technischen Hochschule zu Berlin.

(Eingeg. 13./6. 1912.)

Die Reindarstellung der Thorerde aus den Monazitsandlaugen beruht bekanntlich auf einer Kombination mehrerer Trennungsmethoden, da das Thorium von den seltenen Erden, sowie von der Phosphorsäure nur schwierig zu trennen ist. Ein großer Fortschritt war es deshalb, als R. J. Meyer und Speter¹⁾ eine Methode ausarbeiteten, die es ermöglichte, das Thor aus den sauren Aufschlußlaugen durch eine einzige Operation auszufällen.

⁵⁶) Phot. Korresp. 1911, 239.

¹⁾ Chem.-Ztg. 1910, 306.

Nach dieser Methode wird das Thor mit Kaliumjodat im Überschuß aus stark salpetersaurer Lösung quantitativ gefällt, während die jodsaurigen Salze der dreiwertigen Erden in Lösung bleiben. Zweifellos erzielt man mit der Jodatmethode im Laboratorium ausgezeichnete Resultate; als Fabrikationsverfahren ist sie jedoch weniger geeignet, da die Kosten des Fällungsmittels ziemlich hohe sind.

Zur Fällung und Trennung des Thors aus neutraler Lösung sind — abgesehen von Thiosulfat, Wasserstoffsuperoxyd — verschiedene organische Körper vorgeschlagen worden. Sie können hierbei deshalb nicht in Betracht kommen, da es sich hier um schwefelsaure Aufschlußlaugen handelt. Eine Neutralisation würde das Ausfallen von Thorphosphat und Phosphaten der seltenen Erden zur Folge haben, und man muß daher immer für Anwesenheit von so viel Schwefelsäure sorgen, daß die Phosphate in Lösung bleiben. Es ist aber falsch, beim Auslaugen des Monazitsandaufschlusses mit einem großen Überschuß freier Schwefelsäure zu arbeiten, zumal die Sulfate des Thors und der seltenen Erden in stärkeren Säuren immer schwerer löslich werden²⁾. Die zur Zurückdrängung der Hydrolyse von Sulfaten nötige Menge freier Säure ist immer vorhanden.

Die von Floyd J. Metzger³⁾ empfohlene Fumarsäure fällt das Thor nur aus neutraler Lösung vollständig aus; außerdem fällt Erbium mit. Auch die quantitative Trennung des Thors von den Erden mit m-Nitrobenzoesäure⁴⁾ ist nur in neutraler Lösung ausführbar.

Bei meinen Versuchen, ein für die Darstellung des Kunstseideglühkörpers brauchbares schwerlösliches Salz der Thorerde zu finden⁵⁾, kam ich auch auf die phosphorsauren Salze, von denen besonders das unterphosphorsäure Salz der Thorerde in Säuren sehr schwer löslich sein soll. Nach Kauffmann⁶⁾ hat es die Formel $\text{Th}(\text{P}_2\text{O}_6) \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$, ist amorph und in Wasser, Säuren und Alkalien unlöslich⁷⁾. Da nun die Subphosphate der dreiwertigen Erden in Säuren leicht löslich sind, kann dieses Salz zur vollkommenen Abscheidung und Trennung der Thorerde aus den sauren Laugen des Monazitsandaufschlusses benutzt werden^{*)}. Nur Titan und Zirkon werden mit ausgefällt, ihre Trennung von Thor bietet aber keine Schwierigkeit, und dann kommen diese Elemente bei Monazitsandanalysen weniger in Betracht, zumal Zirkon nicht mit aufgeschlossen wird.

²⁾ F. Wirth, Z. anorg. Chem. 1912, 76, 174

³⁾ J. Am. Chem. Soc. 24, 901; Chem. Zentralbl. 1902, II, 1391.

⁴⁾ A. Neish, J. Am. Chem. Soc. 26, 780; Chem. Zentralbl. 1904, II, 848. Vgl. a. Kolb u. Ahrlé, diese Z. 18, 92 (1905).

⁵⁾ Chem.-Ztg. 1911, 752.

⁶⁾ Dissertation, Rostock 1899.

⁷⁾ Auch in Soda und Ammoniumoxalat ist es löslich. Aus der Ammoniumoxalatlösung fällt Salzsäure nahezu reines Oxalat. Beim Digerieren mit Oxalsäure wird es in Oxalat umgewandelt.

*) Während der Drucklegung dieser Arbeit erschien in der Chemiker-Zeitung Nr. 73 vom 18. Juni 1912 eine Abhandlung von Dr. M. K. O. B., worin die von Kauffmann (l. c.) beschriebene Unlöslichkeit des Thoriumsubphosphats in Säuren als Reagenz auf Thorium empfohlen wird.